

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/082996 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 21/00, 53/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000420

(22) Date de dépôt international :
23 février 2005 (23.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0401826 24 février 2004 (24.02.2004) FR
0408713 6 août 2004 (06.08.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GERVAT, Laurent** [FR/FR]; 144, rue du Musée, F-40330 Brassempouy (FR). **GAROIS, Nicolas** [FR/FR]; 417, rue Coopérative, F-45200 Amilly (FR). **SONNTAG, Philippe** [FR/FR]; 25, avenue de Fontainebleau, F-77850 Hericy (FR). **VER-SCHAVE, Adrian** [FR/FR]; 392, rue Peynault, F-45200 Amilly (FR). **BOUCHEREAU, Logan** [FR/FR]; Rue de la Gare, F-45200 Montargis (FR).

(74) Mandataire : **NEEL, Henry**; Arkema, Département Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CROSS-LINKED COMPOSITION COMPRISING A TRIBLOCK SEQUENCED COPOLYMER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USES OF THE SAME

(54) Titre : COMPOSITION RETICULEE COMPRENANT UN COPOLYMER SEQUENCE TRIBLOCS, SON PROCÉDE D'OBTENTION ET SES UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a cross-linked composition comprising at least one elastomer and at least one triblock sequenced copolymer. The invention also relates to a method for obtaining one such composition, based on a system and a suitably selected cross-linking temperature. According to a preferred embodiment of the invention, the cross-linked composition can be transformed as a thermoplastic material. The inventive composition can be used in various applications, especially for producing conduits for the transfer of fluids, seals and insulation linings.

(57) Abrégé : L'invention décrit une composition réticulée comprenant au moins un élastomère et au moins un copolymère séquencé triblocs. Elle décrit aussi un procédé d'obtention d'une telle composition basé sur un système et une température de réticulation convenablement choisis. Selon un mode préféré de l'invention la composition réticulée peut être transformée comme un matériau thermoplastique. La composition de l'invention est utile dans diverses applications notamment dans la fabrication des conduits pour le transfert des fluides, des joints et des garnitures d'isolation.



WO 2005/082996 A1



- *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*

- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITION RÉTICULÉE COMPRENANT UN COPOLYMÈRE SÉQUENCÉ TRIBLOCS, SON PROCÉDÉ D'OBTENTION ET SES UTILISATIONS

La présente invention se rapporte à une composition réticulée, à son procédé de fabrication et à ses utilisations. Elle décrit particulièrement une composition réticulée comprenant un élastomère et un copolymère séquencé triblocs, son procédé d'obtention basé sur une réticulation à haute température et ses utilisations.

La composition réticulée de l'invention trouve ses applications dans la fabrication de certains articles tels que les joints et garnitures d'isolation ainsi que les conduits pour transfert des fluides comme ceux utilisés dans l'industrie automobile, par exemple dans les circuits de freinage ou de refroidissement. D'autres applications telles que la fabrication de courroies (comme des courroies de transmission), de pneus, de gaines de câbles électriques, de semelles de chaussures peuvent faire appel aux compositions de l'invention.

Un cas particulier de l'invention consiste en de telles compositions réticulées et pouvant être transformées comme les matériaux thermoplastiques. En effet, pour certaines applications (joints et garnitures d'isolation ou conduit de transfert de fluide) il est souhaitable de disposer de matériaux qui, tout en présentant des propriétés semblables à celles des élastomères et notamment, une aptitude à supporter des déformations importantes sans rupture et une capacité à retrouver leur géométrie initiale après des sollicitations du type allongement ou compression, même répétées, ainsi qu'une bonne tenue à la chaleur, aux agents chimiques et aux intempéries, peuvent être mis en oeuvre par les techniques et le matériel qu'utilisent les transformateurs de matières thermoplastiques, et ce, principalement, pour permettre le recyclage de ces articles ainsi que celui des déchets produits au cours de leur fabrication, recyclage que n'autorise pas l'utilisation d'élastomères.

Aussi, a-t-on proposé dans US-A-4 130 535 des "élastomères thermoplastiques" à base de polyoléfines qui présentent une structure constituée par une matrice de polypropylène non réticulée et des nodules de terpolymère éthylène/propylène/diène (EPDM) réticulés, de manière à présenter à la température d'utilisation -qui est inférieure à la température de fusion du polypropylène- un comportement analogue à celui des élastomères après vulcanisation, tandis que leur

chauffage au-dessus de cette température de fusion permet de les mettre en oeuvre comme des matières thermoplastiques.

Si ces matériaux présentent effectivement un certain nombre de propriétés équivalentes à celles des élastomères, ils montrent toutefois une déformation rémanente à l'allongement importante (supérieure à 50%) à des températures supérieures à 100°C, ce qui rend leur utilisation peu appropriée à la fabrication d'articles destinés à être utilisés dans des zones où règnent des températures de plus de 100°C comme peuvent l'être les joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité ou encore les conduits, tuyaux, tubes et analogues prévus pour assurer le transfert de fluides dans le compartiment moteur d'une automobile.

Pour résoudre ce problème EP 0840763B1 propose une solution basée sur l'utilisation d'un élastomère réticulé à transformation thermoplastique obtenu par la réticulation d'un mélange, désigné plus loin par « Végaprène® », comprenant un élastomère à base de poly(octène/éthylène) obtenu par catalyse métallocène et polyoléfine greffée anhydride maléique. Bien que cette solution soit satisfaisante, elle reste néanmoins limitée à certaines applications.

En effet, les propriétés des mélanges sont en général différentes de celles prévues par une simple interpolation linéaire de celles des constituants pris séparément (élastomères et plastiques). Des effets de synergie peuvent parfois être présents mais il existe d'autres cas où les propriétés sont légèrement inférieures. Ceci peut se relier à la morphologie des différentes phases, à la distribution des charges et plastifiants, à la nature des interfaces ou à la distribution des ponts de vulcanisation dans les différentes phases. Pour pallier ces phénomènes on fait généralement appel à des agents compatibilisants ou à des co-agents qui sont coûteux et difficiles à incorporer dans les mélanges.

En particulier dans le cas des propriétés de résistance à des sollicitations répétées le comportement en fatigue des composés est primordial. Ceci peut être obtenu à l'aide de co-agents tels le méthacrylate de zinc. Toutefois en raison de la polarité de ce composé celui-ci est difficile à disperser dans les mélanges. De plus sa forte réactivité avec le métal à haute température conduit à des mélanges qui adhèrent aux outils de mélangeage. Il est par conséquent peu utilisé. Une autre

propriété intéressante peut être la résistance à un allongement élevé. Cette caractéristique est difficile à obtenir avec les mélanges décrits dans EP 0840763 B1.

Enfin dans certains cas l'amélioration de la Déformation Rémanente à la Compression, désignée généralement par DRC, obtenue par l'application du procédé décrit dans EP 0840763 B1 peut se révéler insuffisante.

Pour résoudre les problèmes décrits précédemment et bien d'autres la demanderesse a trouvé une solution basée sur une composition réticulée comprenant au moins un élastomère et au moins un copolymère séquencé triblocs et éventuellement un polymère thermoplastique.

La solution trouvée par la demanderesse permet de résoudre les problèmes cités précédemment sans modifier de manière néfaste les autres caractéristiques mécaniques des mélanges (propriétés dynamiques, dissipation, dureté, rebond...). Le mélange est facile à disperser suivant la méthode décrite dans la présente invention. De plus il présente l'avantage de ne pas adhérer aux équipements.

Le premier objet de l'invention est donc une composition réticulée comprenant en parties en masse :

- 20 à 100 parties d'au moins un élastomère (I),
- 2 à 50 parties d'au moins un copolymère séquencé triblocs (II), et
- 0 à 100 parties d'au moins un polymère thermoplastique (III).

Au sens de la présente invention, l'élastomère (I) peut être choisi dans le groupe comprenant les caoutchoucs naturels (NR), les caoutchoucs synthétiques (BR), les élastomères à polymérisation par catalyse métallocène, les poly(éthylène/propylène)(EPR), les poly(éthylène/propylène/diène) (EPDM), les polyacrylates à chaîne longue tels que le polyacrylate de butyle ou le polyacrylate d'éthyle 2-héxyle et les élastomères fluorés (FPM) comme les copolymères à base de tétrafluoroéthylène et les silicones élastomères.

Par caoutchouc synthétique (BR) on entend les polydiènes conjuguées telles que le polybutadiène, le polyisoprène et leurs copolymères séquencés ou statistiques.

Au sens de la présente invention, on entend par élastomère à polymérisation par un catalyseur métallocène, tout élastomère constitué par un homopolymère, un copolymère ou un terpolymère dont la polymérisation a été réalisée au moyen d'un catalyseur métallocène tels que les poly(octène/éthylène) appelés encore

polyoctènes, qui sont disponibles auprès de la Société DU PONT DOW Elastomers (DDE) sous la dénomination commerciale ENGAGE.

Selon l'invention le copolymère séquencé triblocs (II) répond à la formule générale suivante :

Y-B-Y' dans laquelle B est un bloc à caractère élastomère, Y et Y' sont thermodynamiquement incompatibles avec le bloc B. Ils peuvent être de composition chimique identique ou non et au moins l'un d'eux est constitué majoritairement de monomères méthacryliques.

Le bloc B est un élastomère pouvant appartenir à la famille des polyoléfines, polyacrylates, polyurethanes polyethers tels que polyoxyéthylène ou polyoxypropylène, élastomères nitriles. Notamment le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un alcène tel que l'isobutylène, un acrylate ou un méthacrylate à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle ou l'acrylate de 2-éthyl-hexyle ou un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés selon les techniques habituelles. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la température de transition vitreuse, Tg, est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C).

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Y et Y' peuvent être obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène et ses dérivés, les méthacrylates à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

Préférentiellement Y' désigné alors par M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 70% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant ce bloc peuvent être des monomères acryliques ou

non, être réactifs ou non. A titre d'exemples non limitatifs de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions amines, les fonctions anhydrides, les fonctions acides carboxyliques. Le monomère réactif peut être un monomère hydrolysable conduisant à des acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc Y' on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le glutarimide.

Selon une forme avantageuse le bloc Y' contient des fonctions imides de préférence en proportion entre 30 et 60% molaire de Y'. Ces fonctions imides peuvent être obtenues par imidisation. Avantageusement on effectue l'imidisation de 2 fonctions MMA adjacentes. L'imidisation est décrite par exemple dans les brevets EP 275918, EP315149, EP315150, EP315151 et EP331052 dont le contenu est incorporé dans la présente demande. On peut préparer la composition de l'invention en utilisant un copolymère tribloc II ayant un bloc Y' déjà imidisé ou effectuer l'imidisation au cours du mélange des composants I, II et éventuellement III de l'invention.

Avantageusement M est constitué de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) syndiotactique à au moins 60%.

Lorsque Y est de composition chimique différente de Y', comme dans le cas des exemples ci-dessous, il peut être obtenu par la polymérisation de composés vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, l' α -méthyl styrène, le vinyltoluène, les vinylpyridines. Y est alors désigné par S. La Tg de Y (ou S) est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

Le copolymère triblocs, Y-B-Y', selon l'invention est désigné par la suite par S-B-M.

Selon l'invention le S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le triblocs S-B-M avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 5 et 85%.

Selon l'invention le copolymère séquencé (II) peut contenir au moins un dibloc S-B dans lequel les blocs S et B ont les mêmes propriétés que les blocs S et B du triblocs S-B-M. Ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du triblocs S-B-M.

Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

Le mélange de dibloc S-B et de triblocs S-B-M est désigné ci-après SBM. Ce mélange comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de triblocs S-B-M.

Un avantage de ces compositions à blocs, SBM, est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse.

Le polymère thermoplastique III est choisi par exemple parmi les polyoléfines modifiées ou non modifiées, les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes thermoplastiques, les polymères fluorés et les polymères chlorés comme le chlorure de polyvinyle (PVC).

Le polymère thermoplastique III est avantageusement une polyoléfine fonctionnalisée. Le polymère thermoplastique III est de préférence une polyoléfine greffée choisie dans le groupe comprenant les polyéthylènes, les polypropylènes et les poly(éthylène/propylène) greffés d'acide acrylique, d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle.

De manière avantageuse, la composition réticulée conforme à l'invention peut, également, renfermer un élastomère polyacrylique tel qu'un terpolymère d'éthylène, d'acrylate et d'acide acrylique ou un terpolymère de styrène, d'acrylonitrile et d'acrylate, qui joue le rôle d'agent anti-ultraviolets et d'agent filmogène et qui permet d'améliorer l'aspect de surface de la composition lorsque celle-ci est mise en oeuvre par extrusion. Lorsqu'un tel élastomère polyacrylique est utilisé, il l'est de préférence à raison de 2 à 20 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère / copolymère séquencé triblocs.

De manière également avantageuse, la composition de l'invention peut contenir, de plus, un plastifiant dont la présence permet d'augmenter sa fluidité et,

partant, de faciliter sa mise en oeuvre, ainsi que d'ajuster la dureté des produits issus de cette mise en oeuvre en fonction d'une valeur de dureté recherchée. De préférence, ce plastifiant est un plastifiant paraffinique du type de ceux commercialisés par la Société TOTAL sous la dénomination commerciale PLAXENE ou par la Société EXXON sous la dénomination commerciale FLEXON, et est utilisé à raison de 5 à 120 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée.

Toutefois, d'autres plastifiants tels qu'un polyalkylbenzène peuvent également convenir.

La composition peut renfermer, aussi, des charges du type charges claires : silices, carbonates, argiles, craie, kaolin, etc ou noirs de carbone. L'utilisation de ces derniers s'est révélée particulièrement avantageuse car ils permettent, non seulement de moduler certaines propriétés mécaniques de la composition conforme à l'invention telles que la résistance à la rupture ou les modules de traction, mais aussi de lui conférer une excellente résistance à l'action des ultraviolets. Lorsque de telles charges sont présentes dans la composition, elles le sont avantageusement à hauteur de 5 à 100 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée.

La composition réticulée peut contenir, en outre, d'autres adjuvants classiquement employés dans l'industrie des polymères comme, par exemple, des antistatiques, des lubrifiants, des antioxydants, des agents de couplage, des colorants, des agents de mise en oeuvre ou encore des promoteurs d'adhérence selon les propriétés que l'on souhaite lui donner pour autant, bien entendu, que ces adjuvants soient compatibles entre eux.

La composition conforme à l'invention est dite "réticulée" en raison de ce que sa préparation implique une réticulation de l' élastomère entrant dans sa composition.

De ce fait, la composition conforme à l'invention contient, avant réticulation, au moins un système de réticulation comprenant un ou plusieurs agents de réticulation convenablement choisis selon la nature des polymères entrant dans sa constitution et

un ou plusieurs promoteurs de réticulation dont la fonction est d'activer la cinétique de la réaction et d'augmenter la densité de réticulation.

Selon une disposition préférée de l'invention, ce système de réticulation comprend comme agent(s) de réticulation, un ou plusieurs peroxydes organiques choisis parmi le groupe comprenant le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 1,3-bis-(t-butyl-isopropyl)-benzène, le peroxyde de 2,5-diméthyl-2,5-bis-t-butylhexane et le 1,1-bis-(t-butyl)-3,3,5-triméthylcyclohexane, et comme promoteur(s) de réticulation, un ou plusieurs composés choisis parmi le groupe comprenant l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, le N,N-m-phénylène-dimaléimide, les cyanurates de triallyle ou de triisooallyle, les méthacrylates (comme les méthacrylates de tétrahydrofurfuryle ou de 2-phénoxyéthyle), les diméthacrylates (comme les diméthacrylates d'éthylène glycol, de tétraéthylène glycol, de 1,4- butanediol ou de zinc), les triméthacrylates (comme le triméthacrylate de triméthylolpropane) et les diacrylates (comme le diacrylate de zinc).

Selon une autre disposition préférée de l'invention, le système de réticulation est un système basé sur le soufre qui comprend, outre de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide stéarique comme promoteur(s) de réticulation, un ou plusieurs accélérateurs donneurs de soufre tels que la 4,4- dithiomorpholine, le disulfure de tétraméthylthiurame, le tétrasulfure de dipentaméthylènthiurame ou le dibutyldithiocarbamate de zinc, et, éventuellement, un agent anti- réversion tel que le 1,3-bis-(citraconimido-méthyl)benzène.

Selon une disposition particulièrement préférée de l'Invention, le système de réticulation comprend comme agent de réticulation, une résine phénolique choisie parmi les résines méthyl- phénolformaldéhyde et bromo-méthyl-phénolformaldéhyde alkylées réactives, et comme promoteur de réticulation, un polymère chloré tel qu'un polyéthylène chloré ou chlorosulfoné ou un polychloroprène, éventuellement associé à de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide stéarique. En effet, ce dernier système de réticulation permet d'obtenir des élastomères qui, outre de présenter des propriétés mécaniques et de rémanence à l'allongement et à la compression extrêmement satisfaisantes, se caractérisent par un bel aspect de surface.

Dans tous les cas, le ou les agents de réticulation sont, de préférence, présents dans la formulation à hauteur de 1 à 10 parties en masse pour 100 parties

en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée, tandis que le ou les promoteurs de réticulation sont, de préférence, présents à hauteur de 0,5 à 12 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange.

Lorsque le système de vulcanisation est un système à base de soufre, le ou les accélérateurs donneurs de soufre sont, quant à eux, de préférence présents dans la formulation à hauteur de 1 à 7 parties en masse pour 100 parties en masse du mélange élastomère/copolymère triblocs et éventuellement polyoléfine greffée.

Conformément à l'invention, la réticulation de la composition peut être réalisée au moyen de deux systèmes de réticulation. A titre d'exemple, on peut utiliser conjointement un système de réticulation basé sur le soufre et un système de réticulation basé sur les peroxydes organiques ou un système de réticulation basé sur une résine phénolique et un système de réticulation basé sur les peroxydes organiques.

Selon la nature de I et III les compositions de l'invention peuvent être transformées par les techniques et matériels utilisés pour la mise en oeuvre des matières thermoplastiques : thermoformage, moulage par injection, extrusion, formage... Dans ce cas particulier les compositions de l'invention sont dites « à transformation thermoplastique ». A titre d'exemple de telles compositions on peut citer celles dans lesquelles l'élastomère I est constitué par un homopolymère, un copolymère ou un terpolymère dont la polymérisation a été réalisée au moyen d'un catalyseur métallocène et le polymère III est présent. Avantageusement III est une polyoléfine fonctionnalisée, de préférence une polyoléfine greffée. Elle peut être choisie parmi les polyoléfines greffées telles que citées plus haut. A titre d'exemple on peut les mélanges de I et III connus sous le nom de « végaprène[®] ».

Les compositions réticulées à transformation thermoplastique conformes à l'invention, tout en présentant des propriétés mécaniques en termes de dureté, de résistance à la rupture et d'allongement à la rupture équivalentes à celles des élastomères thermoplastiques de l'art antérieur précédemment évoqués, ont de meilleures propriétés de rémanence à la compression et à l'allongement que ces derniers. Cet avantage s'observe non seulement à court terme mais également à long

terme où les compositions conformes à l'invention manifestent une tendance moindre au fluage.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une composition réticulée telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'un élastomère et d'un copolymère séquencé triblocs en présence éventuellement d'une polyoléfine greffée, d'un plastifiant, de charges et/ou d'adjuvants, et la réticulation de ce mélange par un système de réticulation convenablement choisi à une température appropriée.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé conforme à l'invention, la température à laquelle est effectuée la réticulation est comprise entre 150 et 320°C.

Selon un mode de mise en oeuvre particulièrement préféré du procédé conforme à l'invention, celui-ci comprend :

- a) le mélange de l'élastomère, du copolymère séquencé triblocs et du système de réticulation en présence, éventuellement, du polymère thermoplastique, de l'élastomère polyacrylique, du plastifiant, des charges et/ou des adjuvants ;
- b) le chauffage de ce mélange à une température comprise entre 150 et 320°C, et
- c) son maintien à cette température pendant un temps compris entre 1 et 15 minutes.

Ce procédé peut être mis en oeuvre dans un mélangeur interne ou, en variante, dans une extrudeuse bi-vis ou un co-malaxeur du type BUSS. La masse résultante est, selon le cas, calandree ou extrudée, puis refroidie et soumise à une granulation. Les granulés ainsi obtenus sont prêts à être transformés – par chauffage de ces granulés en feuilles, plaques, profilés, tubes ou autres produits désirés.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition réticulée telle que définie ci-avant pour la fabrication de joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité tels qu'employés pour l'isolation thermique, phonique et/ou l'étanchéité à l'eau et à l'humidité, notamment dans le bâtiment et par l'industrie automobile (garnitures de portières par exemple).

La présente invention a, en outre, pour objet l'utilisation d'une telle composition dans la fabrication de conduits, de tubes, de tuyaux, de tubulures, de raccords ou analogues pour le transfert de fluides. A titre d'exemples, on peut citer

les conduites, tuyaux et autres éléments prévus pour l'acheminement des fluides qui sont utilisés par l'industrie automobile dans les circuits de freinage, de refroidissement, d'assistance de direction ou encore de climatisation.

On peut aussi citer l'utilisation de la composition réticulée de l'invention dans la fabrication de courroies, de pneus, de gaines de câbles électriques et de semelles de chaussures.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui suit et qui se réfère à des exemples de réalisation de la composition réticulée conforme à l'invention.

Parmi les compositions préférées de l'invention on peut citer à titre d'exemples non limitatifs les trois compositions suivantes :

1. compositions NR/BR pour applications dynamiques : butées, support moteur,
2. compositions EPDM, Végaprène 3 pour application statique : joint
3. compositions Végaprène 2 pour application du type enrobage câble, tuyau.

Il va de soi, toutefois, que ces exemples sont donnés uniquement à titre d'illustrations de l'objet de l'invention dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

EXEMPLES :

Différentes formulations ont été préparées selon le mode suivant : on introduit dans un mélangeur interne et sous un cisaillement approprié les ingrédients nécessaires à la réalisation de la composition réticulée. Tout en poursuivant le cisaillement, on porte la température interne des mélangeurs à une valeur de 170°C et, lorsque cette température est atteinte, on y maintient les mélanges pendant 5 minutes environ. On refroidit les masses ainsi obtenues à la sortie des mélangeurs et on les soumet à une granulation.

On détermine :

- la dureté Shore A selon la méthode décrite dans la norme NF T 46-052,
- la résistance à la rupture (R/R) et l'allongement à la rupture (A/R) selon la méthode décrite dans la norme ISO 37, de chacune des compositions ainsi préparées, ainsi que :

- la déformation rémanente à la compression (DRC) au terme d'une compression de 25% appliquée pendant 22 heures à 100°C, selon la méthode décrite dans la norme ISO 815, et
- la déformation rémanente à l'allongement (DRA) au terme d'un allongement de 20% appliqué pendant 70 heures selon la méthode décrite dans la norme ISO 2285.

Les tableaux suivants résument les compositions étudiées, exprimées en parts, ainsi que les résultats obtenus.

A noter que les compositions référencées (a) ne contiennent pas de copolymères triblocs et constituent donc des exemples comparatifs.

SBM désigne un tribloc II de masse molaire moyenne en nombre 60000 et contenant 50% en poids de PMMA.

Tableau 1 : Compositions à base de NR/BR

Référence	A	B	C	D	E
NR	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20
SBM		5	10	20	30
ZnO	20	20	20	20	20
Acide stéarique	2	2	2	2	2
NOIR	20	20	20	20	20
Plastifiant	4	4	4	4	4
Protecteurs	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Accélérateurs	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

DC	7,1	9,26	8,83	7,73	5,69
Dureté	44	47	49	53	55
Contrainte rupture (MPa)	18,3	18,4	20,5	22,5	21,4
écart-type (MPa)	1,1	0,9	1,2	0,9	1,1
M50% (Mpa)	0,73	0,89	0,87	1,07	1,04
M100% (MPa)	1,12	1,39	1,37	1,69	1,57
M200% (MPa)	2,09	2,72	2,78	3,44	3
M300% (MPa)	3,76	5,01	5,15	6,26	5,27
Déchirement delft (kN/m)	14,3	16,6	37,0	38,7	48,0
écart-type (MPa)	2,1	0,8	2,9	2,6	8,1
DRC 22h à 100°C ss 25%	42	42	51	56	54
Rebond (%) Zwick	74	74	72	66	57

Tableau 2 : Formulations à base de NR

Référence	A	B	C	D
NR	100	100	100	100
SMB		5	7	10
ZnO	20	20	20	20
Acide stéarique	2	2	2	2
Protecteurs	4,5	4,5	4,5	4,5
Accélérateurs	1,5	1,5	1,5	1,5
Soufre	1,5	1,5	1,5	1,5

DC	6,76	6,19	6,64	5,52
Dureté	39	38	41	46
Contrainte rupture (MPa)	15,6	16,4	18,4	19,4
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>1,5</i>	<i>1,3</i>	<i>0,7</i>	<i>0,7</i>
Allongement rupture (%)	650	620	660	670
Ecart-type (%)	20	25	10	10
M50% (MPa)	0,52	0,62	0,62	0,77
M100% (MPa)	0,77	0,87	0,88	1,04
M200% (MPa)	1,22	1,32	1,37	1,52
M300% (MPa)	1,77	1,94	2,06	2,22
Déchirement delft (kN/m)	8,5	9,0	12,1	15,7
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>1,1</i>	<i>0,3</i>	<i>1,0</i>	<i>1,1</i>
DRC 22h à 100°C ss 25%	40	38	42	43
Rebond (%) Zwick	82	78	79	77

A la lecture des tableaux 1 et 2 on constate qu'il y a amélioration importante du déchirement Delft qui est indicatif d'un meilleur comportement en fatigue (sous sollicitations mécaniques répétées) et ce sans que les autres caractéristiques importantes pour l'application soient modifiées (DRC, rebond). Ceci est une amélioration apportée aux formulations réticulées, qu'elles aient ou non un mode de transformation thermoplastique.

Tableau 3 : Compositions à base d'EPDM

Référence	A	B	C	D
EPDM	175	175	175	175
SMB		5	10	15
ZnO	5	5	5	5
Acide stéarique	1,5	1,5	1,5	1,5
Noir	78	78	78	78
Plastifiant	12	12	12	12
Accélérateurs	2,5	2,5	2,5	2,5
Soufre	0,66	0,66	0,66	0,66

Dureté	48	45	44	43
Contrainte rupture (MPa)	18,7	20	18,9	18,7
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>0,4</i>	<i>0,6</i>	<i>0,7</i>	<i>0,3</i>
Allongement rupture (%)	560	610	630	660
<i>écart-type (%)</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>15</i>	<i>10</i>
M50% (MPa)	0,74	0,65	0,6	0,6
M100% (MPa)	1,3	1,1	1	0,9
M200% (MPa)	3,6	3	2,5	2,7
M300% (MPa)	6,6	5,7	5,1	5
Déchirement delft (kN/m)	18,8	20	21,3	22,5
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>0,6</i>	<i>0,4</i>	<i>0,6</i>	<i>0,6</i>
DRC 22h à 125°C ss 25%	40	40	39	40
Rebond (%) Zwick	63	62	61	60

Tableau 4 : Formulations type Végaprène

Référence	A	B
EPDM	100	100
PP	63	63
Noir	30	30
Plastifiant	70	70
ZnO	5	5
Acide stéarique	1	1
Peroxydes	3,5	3,5
Protecteurs	1	1
Agents de mise en œuvre	1,5	1,5
SBM		10

Dureté	77	71
Contrainte rupture (MPa)	5	5
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>0,15</i>	<i>0,15</i>
Allongement rupture (%)	240	310
<i>écart-type (%)</i>	<i>15</i>	<i>25</i>
M50% (MPa)	3,21	2,48
M100% (MPa)	3,93	3,13

Les tableaux 3 et 4 montrent qu'il y a une amélioration de l'allongement et du déchirement Delft ce qui est important pour la mise en place et la résistance de la pièce.

Tableau 5 : Formulation type Végaprène 2

Référence	A	B
EPDM	100	100
PP	50	50
Plastifiant	30	30
Noir	30	30
ZnO	4	4
Peroxydes	4	4
Agent de mise en œuvre	6	6
SBM		15

Dureté	63	64
Contrainte rupture (MPa)	5,2	4,9
<i>écart-type (MPa)</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>
Allongement rupture (%)	330	300
<i>écart-type (%)</i>	<i>10</i>	<i>10</i>
M50% (MPa)	2,3	2,4
M100% (MPa)	3,5	3,6
M300% (Mpa)	4,8	4,3
Déchirement Delft (kN/m)	10,8	11,2
DRC (22h à 125°C ss 25 %)	67	57

On constate à la lecture de ce tableau que la DRC à haute température est améliorée.

REVENDICATIONS

1. Composition réticulée comprenant :
 - de 20 à 100 parties en poids d'au moins un élastomère (I)
 - de 2 à 50 parties en poids d'au moins un copolymère séquencé triblocs (II) dont au moins un bloc est constitué majoritairement de monomères méthacryliques,
 - de 0 à 100 parties en poids d'au moins un polymère thermoplastique (III).
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le copolymère séquencé triblocs (II) répond à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle : B est un bloc élastomère, thermodynamiquement incompatible avec les blocs Y et Y', Y et Y' ont ou n'ont pas la même composition chimique et au moins l'un d'eux est constitué majoritairement de monomères méthacryliques.
3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que B est un bloc élastomère coréticulables avec l'élastomère (I) choisi parmi les polydiènes, les polydiènes partiellement ou totalement hydrogénés, les polyoléfines élastomères, les polyacrylates à chaîne longue, les élastomères nitriles, les copolymères acryliques de basse Tg comportant des fonctions vinyliques pendantes.
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est un polydiène obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe comprenant le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.
5. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que Y et Y' sont obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène et ses dérivés, les méthacrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle, les monomères fonctionnels tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle.
6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que Y est un bloc constitué majoritairement de styrène et que Y' est un bloc contenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle.
7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle le bloc Y' contient des fonctions imides.

8. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'élastomère (I) est un composé choisi dans le groupe contenant les caoutchoucs naturels, les caoutchoucs synthétiques, les EPR, les EPDM, les élastomères à polymérisation métallocène tels que les poly(octène/éthylène), les polyacrylates à chaînes longues ou les polyoléfines élastomères modifiés ou non, les polyacrylates à chaîne longue tels que le polyacrylate de butyle ou le polyacrylate d'éthyle 2-héxyle et les élastomères fluorés (FPM) comme les copolymères à base de tétrafluoroéthylène et les silicones élastomères.

9. Composition selon la revendication 8 caractérisée en ce que l'élastomère (I) est le poly(octène / éthylène).

10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'elle peut être transformée comme un matériau thermoplastique.

11. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyoléfines greffées telles que les polyéthylènes, les polypropylènes et les poly(éthylène/propylène) greffés d'acide acrylique, d'anhydride maléique ou de méthacrylate de glycidyle.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle contient avant réticulation au moins un système de réticulation qui comprend un ou plusieurs agents de réticulation et un ou plusieurs promoteurs de réticulation.

13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que le système de réticulation comprend comme agent de réticulation un ou plusieurs peroxydes organiques choisis dans le groupe comprenant le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de 1,3-bis-(t-butylisopropyl)benzène, le peroxyde de 2,5-diméthyl-2,5-bis-t-butylhexane et le 1,1 bis- (t-butyl)-3,3,5-triméthyl-cyclohexane, et comme promoteurs(s) de réticulation un ou plusieurs composés choisis dans le groupe comprenant l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, le N,N-m-phénylène dimaléimide, les cyanures de triallyle ou de triisallyle, les diméthacrylates, les triméthacrylates, les dicarylates et les triacrylates.

14. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que le système de réticulation est basé sur le soufre et comprend outre de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide stéarique en tant que promoteurs de réticulation un ou plusieurs activateurs donneurs de soufre et éventuellement un agent anti-réversion.

15. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce que le système de réticulation comprend comme agent de réticulation une résine phénolique choisie parmi les résines méthyl phénolformaldéhyde et bromo-méthyl-phénolformaldéhyde alkylées réactives et comme promoteur de réticulation un polymère chloré éventuellement associé à de l'oxyde de zinc et/ou de l'acide stéarique.

16. Composition selon l'une des revendications 13 à 15 caractérisée en ce que l'agent de réticulation et le promoteur de réticulation sont présents à une teneur comprise entre 0,5 et 12 parties en masse pour 100 parties du mélange.

17. Composition réticulée selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un plastifiant et/ou des charges du type charges claires ou noirs de carbone et/ou des adjuvants.

18. Procédé de préparation d'une composition réticulée à transformation thermoplastique selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend le mélange d'au moins un élastomère, d'au moins un copolymère séquencé triblocs en présence éventuellement d'un polymère thermoplastique, d'un plastifiant, de charges et d'adjuvants et la réticulation de ce mélange par un système de réticulation approprié à une température convenablement choisie.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce qu'il comprend la réticulation à une température comprise entre 150 et 320°C.

20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 caractérisé en ce que la réticulation est opérée pendant un temps compris entre 1 et 15 minutes.

21. Joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité comprenant une composition réticulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

22. Utilisation des joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité selon la revendication 21 dans le bâtiment.

23. Utilisation des joints et garnitures d'isolation et/ou d'étanchéité selon la revendication 21 dans l'industrie automobile.

24. Conduits tels que tubes, tuyaux, tubulures, raccords comprenant une composition réticulée selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

25. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 17 dans la fabrication de câbles électriques.

26. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 17 dans la fabrication de pneus.

27. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 17 pour la fabrication de courroies.

28. Utilisation des compositions selon l'une des revendications 1 à 17 pour la fabrication de semelles de chaussures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L21/00 C08L53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/034124 A1 (RITZENTHALER SOPHIE ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) paragraph '0057! paragraph '0064! paragraph '0096! - paragraph '0098!; claims	1,2,4-7, 10,12, 21-28
A	US 2002/037965 A1 (YASUI TAKESHI ET AL) 28 March 2002 (2002-03-28) paragraph '0005! paragraph '0043! - paragraph '0045! paragraph '0065! - paragraph '0066! paragraph '0105! - paragraph '0114!; claims 1,2,5,10,12 ----- -/--	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 June 2005

Date of mailing of the international search report

30/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000420

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 116 747 A (SUMITOMO RUBBER IND) 18 July 2001 (2001-07-18) page 7, line 51 - page 8, line 53; claims; example 1; table 5 -----	1-28
A	WO 01/04208 A (NITRIFLEX S A IND E COM) 18 January 2001 (2001-01-18) page 13, line 29 - page 15, line 15; claims 1-11 -----	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004034124 A1	19-02-2004	FR 2809741 A1 AT 286524 T AU 6244601 A CA 2410674 A1 CN 1441830 A DE 60108244 D1 DK 1290088 T3 EP 1290088 A1 WO 0192415 A1 JP 2003535181 T	07-12-2001 15-01-2005 11-12-2001 06-12-2001 10-09-2003 10-02-2005 09-05-2005 12-03-2003 06-12-2001 25-11-2003
US 2002037965 A1	28-03-2002	JP 2001146533 A JP 2001146538 A	29-05-2001 29-05-2001
EP 1116747 A	18-07-2001	JP 2001279052 A JP 2001354828 A CN 1306039 A ,C EP 1116747 A1 JP 2001261964 A US 2002077409 A1	10-10-2001 25-12-2001 01-08-2001 18-07-2001 26-09-2001 20-06-2002
WO 0104208 A	18-01-2001	BR 9902743 A WO 0104208 A1 EP 1161493 A1	06-03-2001 18-01-2001 12-12-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000420

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L21/00 C08L53/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/034124 A1 (RITZENTHALER SOPHIE ET AL) 19 février 2004 (2004-02-19) alinéa '0057! alinéa '0064! alinéa '0096! - alinéa '0098!; revendications	1,2,4-7, 10,12, 21-28
A	US 2002/037965 A1 (YASUI TAKESHI ET AL) 28 mars 2002 (2002-03-28) alinéa '0005! alinéa '0043! - alinéa '0045! alinéa '0065! - alinéa '0066! alinéa '0105! - alinéa '0114!; revendications 1,2,5,10,12 ----- -/--	1-28

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schmidt, H

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 116 747 A (SUMITOMO RUBBER IND) 18 juillet 2001 (2001-07-18) page 7, ligne 51 - page 8, ligne 53; revendications; exemple 1; tableau 5 -----	1-28
A	WO 01/04208 A (NITRIFLEX S A IND E COM) 18 janvier 2001 (2001-01-18) page 13, ligne 29 - page 15, ligne 15; revendications 1-11 -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000420

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004034124	A1	19-02-2004	FR 2809741 A1	07-12-2001
			AT 286524 T	15-01-2005
			AU 6244601 A	11-12-2001
			CA 2410674 A1	06-12-2001
			CN 1441830 A	10-09-2003
			DE 60108244 D1	10-02-2005
			DK 1290088 T3	09-05-2005
			EP 1290088 A1	12-03-2003
			WO 0192415 A1	06-12-2001
			JP 2003535181 T	25-11-2003
US 2002037965	A1	28-03-2002	JP 2001146533 A	29-05-2001
			JP 2001146538 A	29-05-2001
EP 1116747	A	18-07-2001	JP 2001279052 A	10-10-2001
			JP 2001354828 A	25-12-2001
			CN 1306039 A ,C	01-08-2001
			EP 1116747 A1	18-07-2001
			JP 2001261964 A	26-09-2001
			US 2002077409 A1	20-06-2002
WO 0104208	A	18-01-2001	BR 9902743 A	06-03-2001
			WO 0104208 A1	18-01-2001
			EP 1161493 A1	12-12-2001